

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-73602

(P2003-73602A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

テ-グ-ト (参考)

C 0 9 D 11/16

C 0 9 D 11/16

2 C 8 5 0

B 4 3 K 7/00

B 4 3 K 7/00

4 J 0 3 9

8/02

8/02

A

P

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特開2001-270576(P2001-270576)

(71) 出願人 000108328

ゼブラ株式会社

東京都新宿区東五軒町2番9号

(22) 出願日

平成13年9月6日(2001.9.6)

(72) 発明者 由井 澄

東京都新宿区東五軒町2番9号 ゼブラ株式会社内

(72) 発明者 横井 直樹

東京都新宿区東五軒町2番9号 ゼブラ株式会社内

(74) 代理人 100109055

弁理士 鮎井 貞行 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 筆記具用水性インキ及び該水性インキが充填された筆記具

(57) 【要約】

【課題】 亜硫酸系還元剤による変色用液が充填された変色筆記具で筆記線をなぞると、そのなぞられた部分が変色するようになる筆記線の筆記具用水性インキ及び該水性インキが充填された筆記具を提供する。

【解決手段】 亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料と亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤とを少なくとも含むことを特徴とする筆記具用水性インキ、及び、該筆記具用水性インキが充填された筆記具。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2003-73602

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料と亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤とを少なくとも含むことを特徴とする筆記具用水性インキ。

【請求項2】 前記亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料を0.1～10質量%含み、且つ前記亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤を0.1～10質量%含むことを特徴とする請求項1記載の筆記具用水性インキ。

【請求項3】 請求項1又は2記載の水性インキが充填されたことを特徴とする筆記具。

【請求項4】 請求項3記載の水性インキが充填された筆記具と、該筆記具に充填された水性インキに含まれる塩基性染料を消色する亜硫酸系還元剤を含む変色用液が充填された筆記具とが、対で用いられることを特徴とする筆記用具。

【請求項5】 前記変色用液が着色剤を含まないことを特徴とする請求項4記載の筆記用具。

【請求項6】 前記変色用液が着色剤を含むことを特徴とする請求項4記載の筆記用具。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボールペンやマーカーペン等の筆記具に用いられる筆記具用水性インキ及び該水性インキが充填された筆記具に関するものであり、更に詳しくは、筆記具用水性インキで書かれた筆記線が、変色用液を充填した変色筆記具でなぞられることにより、その筆記線を変色させることになる筆記具用水性インキと該水性インキが充填された筆記具に係るものである。

【0002】

【従来の技術】従来、一度書いた筆記線を消色する筆記具用インキとして、特公昭54-22344号公報に開示されたものが知られている。この筆記具用インキは、特定の塩基性染料を着色剤として用い、この筆記具用インキによって書かれた筆記線が、亜硫酸系還元剤を含む液でなぞられる（重ね書きする）ことにより、なぞられた部分の筆記線の色が消えて、無色になるというものである。しかし、この筆記具用インキを用いて書いた文字の特定部分を消色したくない場合でも、一般に使用している着色剤を含む通常の筆記具用インキが充填された筆記具で筆記しない限りは望めないという不都合があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、一度筆記した筆記線がなぞられると、そのなぞられた部分を変色するが消色しない筆記具用水性インキ及び該水性インキが充填された筆記具を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明は、筆記具用水性インキが、亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料と亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤とを少なくとも含むことを特徴とする。この際、前記亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料の該筆記具用水性インキ中での配合割合は0.1～10質量%が好ましく、前記亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤の該筆記具用水性インキ中の配合割合は0.1～10質量%が好ましい。また本発明は、この目的を達成するため、前記水性インキが充填された筆記具と、該筆記具に充填された水性インキに含まれる塩基性染料を消色する亜硫酸系還元剤を含む変色用液を充填した変色筆記具とが、対にして用いられることを特徴とする。この際、前記変色用液は、着色剤を含まれる場合もあれば、含まれない場合もある。

【0005】上記筆記具用水性インキが充填されたボールペンやマーカーペン等の筆記具によって書かれた筆記線は、筆記当初には、亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料の色と、亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤の色とが混合された色となる。そして、この筆記線の上から亜硫酸系還元剤を含む変色用液が充填された変色筆記具で重ね書きすると、亜硫酸系還元剤により上記塩基性染料が還元されてその色が消え、亜硫酸系還元剤により消色されない上記着色剤の色が残って、重ね書きされた部分の筆記線の色が変化することになる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を詳細に説明する。まず、本発明の筆記具用水性インキについての好ましい実施の形態を詳細に説明する。本発明の筆記具用水性インキは、亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料と、亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤とを少なくとも含み、これにイオン交換水が添加される。

【0007】亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料としては、例えば、カラーインデックスナンバーで示すと、カラーインデックス（以降C. I. と略称する。）Basic Orange 21, C. I. Basic Red 13, 同14, C. I. Basic Blue 3, 同54, C. I. Basic Green 1等が使用可能である。これらの染料は、所要の色彩や色調に応じて単独または併用して使用することができる。この亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料は、本発明の筆記具用水性インキ中に、配合割合で0.1～10質量%含まれることが好ましい。0.1質量%より低い場合は筆記線の濃度が薄くなり、10質量%を超えると該筆記具用水性インキに溶解せずに沈殿する場合やインキ粘度が上昇する等の弊害が生じてしまう。

【0008】亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤としては、上述した亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料以外の塩基性染料及び顔料を用いることができ

50

(3)

特開2003-73802

3

る。ところが、酸性染料または直接染料は、亜硫酸系還元剤によって消色されるべき塩基性染料と反応し、沈殿を生じてしまうので使用できない。亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤として使用できる塩基性染料としては、例えば、C. I. Basic Yellow 11, 同21, C. I. Basic Red 1, 同18, C. I. Basic Blue 7, 同65等が挙げられる。また亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤として使用できる顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクドリ系、ジオキサジン系等の有機顔料、或いはマイカ、酸化チタン、金属微粉末等の無機顔料が挙げられる。これら亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤も、所要の色彩や色調に応じて単独または併用して用いることができる。また亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤は、筆記具用水性インキ中に配合割合で0.1〜10質量%含まれることが好ましい。0.1質量%より低い場合は筆記線の濃度が薄くなり、10質量%を超えると溶解しない場合やインキ粘度が上昇する等の弊害を生じてしまう。

【0009】本発明の筆記具用水性インキは、従来のものと同様に水（イオン交換水）を含み、その配合割合は50〜90質量%が好ましい。更に、必要に応じて、ゲル化剤、増粘剤、防腐剤、水溶性有機溶剤、防錆剤、防敵剤、染料溶解助剤、pH調整剤、固着樹脂、表面張力調整剤等の添加剤を併用することも可能である。

【0010】本発明の筆記具用水性インキは、従来と同様の手段により、マーキングペンやボールペン等の筆記具におけるインク収容部に収容され、そのペン先から浸出するようにして用いられる。以上、本発明の筆記具用水性インキについての好ましい実施の態様を詳細に説明した。

【0011】次に、本発明の筆記用具についての好ましい実施の態様を詳細に説明する。本発明の筆記用具は、上述した本発明の水性インキが充填された筆記具と、該筆記具に充填された水性インキに含まれる塩基性染料を消色する亜硫酸系還元剤を含む変色用液が充填された変色筆記具とが対にして用いられる。即ち、本発明は、亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料と、亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤とを少なくとも含む筆記具用水性インキが充填された筆記具によって筆記された筆記線の上から、亜硫酸系還元剤を含む変色用液を充填した変色筆記具で重ね書きすることで、この重ね書き\*

4

\*された筆記線の部分が変色されるのである。ここで変色用液とは、本発明の上記水性インキが充填された筆記具によって筆記された筆記線を重ね書きすることによって変色させることが可能な液体をいう。

【0012】本発明の上記水性インキが充填された筆記具によって書かれた筆記線を重ね書きすることによって変色させることのできる変色用液は、少なくとも亜硫酸系還元剤を含む。亜硫酸系還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸塩、及びチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム等のチオ硫酸塩等であって、これらが用いられる。

【0013】また、変色用液には、着色剤を混合して用いることも可能である。即ち、上記の亜硫酸系還元剤を含む変色用液をマーキングペン等のインキタンクに充填した変色筆記具は、筆記具用水性インキで書かれた筆記線に重ね書きされるようにして用いられるが、この変色用液の充填の際に、併せて着色剤をそのインキタンクに充填することもできる。この着色剤を混合した変色用液の充填された変色筆記具を用いて、本発明の上記筆記具用水性インキを充填した筆記具により書かれた筆記線の上から重ね書きした場合には、始めに書いた筆記線が変色するだけでなく、併せて充填された着色剤による着色のマーキングがなされることもとなり、更なる強調効果が発揮されるようになる。

【0014】変色用液に混合される着色剤としては、上述した亜硫酸系還元剤によって消色される塩基性染料以外の着色剤であれば、特に限定されることなく、用いることができる。従って、酸性染料、直接染料等の染料、或いは有機顔料、無機顔料等を用いることができる。そして、これらのうち二種類以上の着色剤を組み合わせ使用してもよいことはいうまでもない。但し、本発明の上記筆記具用水性インキの変色後の色よりも薄い色を呈する着色剤を用いることが好ましい。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。まず、以下に示す実施例1〜3は、本発明の筆記具用水性インキ及び設水性インキが充填された筆記具に係るものである。

（実施例1）

【表1】

インキ原料	(質量%)
C. I. Basic Red 13 〈保土谷化学工業株式会社製、赤色塩基性染料〉	5.0
C. I. Basic Blue 7 〈保土谷化学工業株式会社製、青色塩基性染料〉	5.0
イオン交換水	69.9
グリセリン	20.0

(4)

特開2003-73802

5

6

デルトップ

0.1

(武田薬品工業株式会社製、防腐剤、商品名)

上記表1に示した割合で配合した原料を攪拌機を用いて  
 攪拌混合し、マーキングペン用紫色水性インキを得た。  
 次に、市販されている通常の直液式水性マーキングペン  
 (蛍光スパーキー1、ゼブラ株式会社製、商品名)と同  
 様に、ポリプロピレン製インキタンクに上記水性インキ\*

※を充填した後、バルブ組込みとともに先口を嵌着し、先  
 口にポリエステル製繊維束ペン先を組込み、インキタン  
 クを常圧にして、水性マーキングペンを作製した。  
 【0016】(実施例2)  
 【表2】

インキ原料	(質量%)
C. I. Basic Green 1 (保土谷化学工業株式会社製、緑色塩基性染料)	3.0
C. I. Basic Orange 21 (保土谷化学工業株式会社製、橙色塩基性染料)	1.0
C. I. Basic Red 1 (保土谷化学工業株式会社製、赤色塩基性染料)	1.5
イオン交換水	74.4
グリセリン	20.0
デルトップ	0.1

上記表2に示した割合で配合した原料を攪拌機を用いて  
 攪拌混合し、ボールペン用黒色水性インキを得た。この  
 水性インキを、市販されている通常の水性ボールペン  
 (Be-109、ゼブラ株式会社製、商品名)と同様  
 に、軸筒本体に組込むポリエステル製繊維束中綿に充填※

※し、この後、インキ誘導用ポリエステル繊維束を組込  
 み、この組込み後に転写ボールが保持されたステンレス  
 チップを装填し、水性ボールペンを作製した。  
 【0017】(実施例3)  
 【表3】

インキ原料	(質量%)
C. I. Basic Blue 54 (保土谷化学工業株式会社製、青色塩基性染料)	8.0
Hostafine Yellow HR (クラリアントジャパン株式会社製、黄色顔料35%水分散体)	15.0
イオン交換水	56.4
グリセリン	20.0
キサンタンガム	0.5
デルトップ	0.1

上記表3に示した割合で配合した原料をディゾルバーを  
 用いて攪拌混合し、ボールペン用黒色ゲルインキを得  
 た。得られたゲルインキの粘度は、110mPa・s (2  
 5℃、剪断速度: 150s<sup>-1</sup>)であった。得られたゲ  
 ルインキを市販されている通常のゲル式水性ボールペン  
 (ゼブラBW-100、ステンレスボールチップ径0.  
 7mm)と同様に、ポリプロピレン製リフィールにインキ★40

★を充填し、尾部よりインキ追従体を注入した上で、過心  
 機により1960m・s<sup>-2</sup> (200G)の過心力にて  
 脱泡し、このリフィールが軸筒に装填されることにより  
 ゲル式水性ボールペンを作製した。  
 【0018】(比較例1)  
 【表4】

インキ原料	(質量%)
C. I. Basic Red 1 (保土谷化学工業株式会社製、赤色塩基性染料)	4.0
C. I. Basic Blue 7 (保土谷化学工業株式会社製、青色塩基性染料)	3.0
C. I. Basic Yellow 21 (保土谷化学工業株式会社製、黄色塩基性染料)	3.0
イオン交換水	89.9
グリセリン	20.0

(5)

特開2003-79802

7

8

デルトップ

0.1

上記表4に示した割合で配合した原料を攪拌機を用いて  
攪拌混合し、マーキングペン用黒色水性インキを得た。  
このインキを実施例1と同様にして水性マーキングペン  
を作製した。

【0019】次に示す実施例4、5は、本発明の筆記具\*

\*によって書かれた筆記線を重ね書きすることによって変  
色させる変色用液が充填される変色筆記具に係るもので  
ある。

(実施例4)

【表5】

変色用液原料	(質量%)
亜硫酸ナトリウム	20.0
炭酸カリウム	5.0
イオン交換水	74.9
デルトップ	0.1

上記表5に示した割合で配合した原料を攪拌機を用いて  
攪拌混合し、変色用液を得た。この変色用液を市販され  
ている通常の直液式水性マーキングペン（蛍光スピー  
ー1、ゼブラ株式会社製、商品名）と同様に、ポリプロ  
ピレン製インキタンクに充填した後、バルブ組込みとと  
もに先口を装着し、この先口にポリエステル製繊維束  
ペン先を装着し、インキタンクを常圧にすることによっ  
て変色筆記具を作製した。ここで「変色筆記具」とは、本  
発明の水溶性インキを用いた筆記具で書いた筆記線の上  
から重ね書きすることによって、その筆記線を変色させ  
ることが可能な筆記具をいう。

【0020】（実施例5）C. I. Basic Red

1（BASF Japan株式会社製、赤色染料）を※

※0.2質量%添加して、その分イオン交換水を減じた以  
外は、上述した変色筆記具の変色用液と同じ原料を用い  
て、上述した変色筆記具と同様とするマーキング機能付  
き変色筆記具を作製した。

【0021】（試験方法）上述した実施例1～3及び比  
較例1に基づいて作製された各筆記具を用いて、乾式P  
PC用紙（王子製紙株式会社製、商品名）に手書きで筆  
記した後、上述した実施例4、5に基づいて作製した変  
色筆記具、マーキング機能付き変色筆記具（変色用液に  
マーキング機能を要するために着色剤が含まれたもの）  
を夫々用いて該筆記線の上に重ね書きし、変色の具合を調  
べた。その結果を表6に示す。

【表6】

	筆記線の色	変色筆記具で重ね書きし、 変色した後の筆記線の色	マーキング機能付き変色 筆記具で重ね書きし、 変色した後の筆記線の色*
実施例1	紫色	青色	青色
実施例2	黒色	赤色	赤色
実施例3	黒色	橙色	橙色
比較例1	黒色	黒色	黒色

\*いずれにおいても、筆記線の周りにマーキングの色として黄色が認められた。

【0022】表6の結果から明らかなとおり、本発明の  
筆記具用水性インキを用いたペンで筆記した場合、それ  
らの筆記線の上から変色筆記具或いはマーキング機能付  
き変色筆記具で重ね書きすると、いずれにおいても変色  
が認められた。一方、比較例においては、変色筆記具或  
いはマーキング機能付き変色筆記具で重ね書きしても、  
変色は認められず、元の筆記線の色のみであった。

【0023】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の  
筆記具用水性インキは、これを充填した筆記具で筆記し  
た後、その筆記線の上から変色筆記具による亜硫酸系還  
元剤を含む変色用液で重ね書きすると変色するので、文  
章等の特定の部分を強調させたいときにこの変色機能を  
用いることができる。この際、変色用液に着色剤が混合  
されていれば、その着色剤によるマーキング機能付加の

着色効果も相まって、変色用液で重ね書きされた部分  
は、更に強く強調されることとなる。ところで、本発明  
は、筆記具用水性インキが充填された筆記具で筆記すべ  
ば、筆記線の色を変更したいときでも、筆記途中で筆記  
具を別の色の筆記具に持ち替えたり、或いは筆記後に色  
を変更させたい部分を何らかの方法で消したりする等の  
必要がないので、手間や時間を省くことができる。更に  
は、特に、筆記具用水性インキが濃い色であって、変色  
後の色が比較的薄い色である場合、部分的に筆記線を変  
色させた後、その変色後の色と同色の半透明シートを筆  
記線に被せれば、変色部分のみが消えて見えなくなるた  
め、例えばノートに筆記した文章の暗記等に利用するこ  
とができ、新しい学習方法を提供することができること  
になる。

(6)

特開2003-79602

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C350 GA03 GA04 NA18 NA19  
4J039 BA06 BA13 BA18 BA20 BA33  
BC39 BC50 BC53 BC60 BC69  
BE01 BE05 BE33 CA03 CA06  
EA29 GA26 GA27

**(19) JAPAN PATENT BUREAU (JP)****(11) Publication No.: 2003-73602  
(P2003-73602A)****(12) OFFICIAL GAZETTE LAID-OPEN PATENT (A)****(43) Date of laying open: 3/12/2003**

<b>(S1) Int. Cl.<sup>7</sup>:</b>	<b>ID Code:</b>	<b>FI:</b>	<b>Theme code (ref.)</b>
C 09 D 11/16		C09D 11/16	2 C 3 5 0
B 43 K 7/00		B43K 7/00	4 J 0 3 9
8/02		8/02	A
			F

**Request for exam.: None No. of Claims: 6 OL (Total of 6 pages)****(21) Application No.: 2001-270576 (P2001-270-576)****(22) Date of Application: 9/6/2001**

<b>(71) Applicant:</b>	000108328 ZEBRA K. K. 2-9, Higashi Gokencho, Shintuku-ku, Tokyo-to
<b>(72) Inventor:</b>	T. YUE c/o Zebra K.K. 2-9, Higashi Gokencho, Shintuku-ku, Tokyo-to
<b>(72) Inventor:</b>	N. SAKURAI c/o Zebra K.K. 2-9, Higashi Gokencho, Shintuku-ku, Tokyo-to
<b>(74) Agent:</b>	100109955 S. HOSOE, Patent Agent (and 2 others)

Continued on the last page.

**(54) Title: WATER-BASED INK FOR A WRITING IMPLEMENT AND A WRITING IMPLEMENT  
FILLED WITH THE SAME**

**(57) Abstract:****Issues:**

To offer water-based ink for a writing implement, the traced part of which changes color when the written line is traced with a color-changing writing implement filled with a color-changing liquid of sulfurous-acid-based reducing agent, and a writing implement filled with such water-based ink.

**Solution means:**

Water-based ink for a writing implement that contains at least both a basic dyes, erasable with a sulfurous-acid-based reducing agent, and a color agent non-erasable with the reducing agent, and a writing implement filled with the said water-based ink.



**PATENT CLAIMS****Claim 1:**

Water-based ink for a writing implement that contains at least a basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent and a coloring agent non-erasable with a sulfurous acid reducing agent.

**Claim 2:**

Water-based ink of Claim 1 that contains 0.1-10 weight % of basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent and 0.1-10 weight % of coloring agent non-erasable with a sulfurous acid reducing agent.

**Claim 3:**

Writing implement filled with the water-based ink of Claim 1 or Claim 2.

**Claim 4:**

Writing implement characterized by the paired use of a writing implement filled with the water-based ink of Claim 3 and a writing implement filled with a color-changing fluid that contains a sulfurous acid reducing agent that erases the basic dye contained in the water-based ink filled in the said writing implement.

**Claim 5:**

Writing implement of Claim 4 in which the color-changing fluid does not contain a coloring agent.

**Claim 6:**

Writing implement of Claim 4 in which the color-changing fluid contains a coloring agent.

**DETAILED EXPLANATION**

[0001]

**Area of technology of the invention:**

This invention relates to a water-based ink used in a writing implement, such as a ballpoint pen or marker pen, etc., and a writing implement filled with the said water-based ink and, further in detail, it relates to the water-based ink, the written line of which is discolored when it is traced with a color-changing writing implement filled with a color-changing fluid and it relates to a writing implement filled with the said water-based ink.

[0002]

**Conventional technology:**

Conventionally, Patent S54-22344 discloses an ink for writing that erases the once written line. This writing ink uses a specific basic dye as its coloring agent and the color of the written line, written with the said writing ink is erased when the line is traced (written over) by a fluid that contains a sulfurous acid reducing agent. However, even when a specific part of the letter written with the said writing ink is not to be erased, such objective cannot be achieved unless a writing implement, filled with normal writing ink that contains a coloring agent of general use, is used for writing.

[0003]

**Problem to be solved:**

Therefore, the purpose of this invention is to offer a water-based ink, the once written line of which discolors but cannot be erased when it is traced, and a writing implement filled with the said writing water-based ink.

[0004]

**Solution means:**

In order to achieve the said objective, the water-based ink of this invention contains at least one basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent and a coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent. In this case, 0.1-10 weight % compounding of a basic dye, which is erasable with a sulfurous acid reducing agent in the water-based ink is preferable and 0.1-10 weight % compounding of a coloring agent, which is non-erasable with a sulfurous acid reducing agent is preferable. Also, in this invention, for achievement of the said objective, a writing implement filled with the said water-based ink and a color-changing writing implement filled with a color-changing fluid that contains a sulfurous acid reducing agent that erases the basic dye contained in the water-based ink, are used as a pair. In this case, the said color-changing fluid either contains a coloring agent or does not contain it.

[0005]

A line written with a writing implement such as a ballpoint pen or marker pen, etc., filled with the said water-based ink, has the color which results when the color of the basic dye, erasable with a sulfurous acid reducing agent, and the color of the coloring agent, not erasable with a sulfurous acid reducing agent, are mixed in the beginning of the writing. When the color-changing writing implement filled with a color-changing fluid containing a sulfurous acid reducing agent is used to trace the written line, the basic dye is reduced by the sulfurous acid reducing agent and its color is erased, while the color of the coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent remains, so that the color of the traced written line is changed.

[0006]

**Practical Example:**

The preferred mode of this invention is detailed below.

The water-based ink of this invention contains at least a basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent and the coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent and ion-exchanged water is added to it.

[0007]

The basic dye, erasable with a sulfurous acid reducing agent, can be, for example, Basic Orange 21, C.I. Basic Red 13, ditto 14, C.I. Basic Blue 3, ditto 54, C.I. Basic Green 1, etc., given with the color index number (C.I. hereafter). These dyes can be used alone or in a mixture, depending on the color and tone required. Compounding 0.1-10 weight % of a basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent in the water-based ink of this invention is preferred. When this is less than 0.1 weight %, the darkness of the written line is low and when it is more than 10 weight %, it does not dissolve in the water-based ink and it can precipitate or it increase the viscosity of the ink.

[0008]

The coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent can be a basic dye and pigment other than the abovementioned basic dye that is erasable with a sulfurous acid reducing agent. However, an acidic dye or direct dye reacts with the basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent and precipitates, so these cannot be used. The basic dye that can be used as the basic dye not erasable with a sulfurous acid reducing agent can be, for example, C.I.

Basic Yellow 11, Basic Yellow 21, C. I. Basic Red 1, Basic Red 18, C.I. Basic Blue 7, Basic Blue 65, etc. The pigment that can be used as the coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent can be, for example, an organic pigment having an azo group, phthalocyanine group, quinacridine group, dioxazine group, etc. or an inorganic pigment such as titanium oxide or metal powder, etc. These coloring agents not erasable with a sulfurous acid reducing agent, can also be used singly or as a mixture of two or more. The 0.1-10 weight % compounding of the coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent in the water-based ink is preferable. When it is less than 0.1 weight %, the darkness of the written line is low and when it is more than 10 weight %, it increases the viscosity of the ink.

**[0009]**

The water-based ink of this invention contains water (ion-exchanged water) similarly to the conventional one and 50-90 weight % compounding is preferable. In addition, an additive, such as a gelling agent, thickener, antiseptic, water-soluble organic solvent, anticorrosion agent, dye dissolution assisting agent, pH adjuster, fixing resin, surfactant, etc., can be added, if needed.

**[0010]**

The water-based ink of this invention is stored in a writing implement by a means similar to the conventional, in a ballpoint pen or marker pen, and it is discharged from the nib.

**[0011]**

Next, the writing implement of this invention is explained in detail.

A writing implement filled with the water-based ink of this invention and a writing implement filled with a color-changing fluid that contains a sulfurous acid reducing agent that erases the basic dye of the water-based ink are used as a pair in this invention. That is, the color-changing fluid containing a sulfurous acid reducing agent is used to trace over a line written by the writing implement filled with water-based ink that contains at least a coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent and the basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent in order to change the color of the written line. Here, the color-changing fluid is a fluid that can change the color of the written line when it is traced over the written line written by the writing implement filled with the said water-based ink.

**[0012]**

The color-changing fluid that changes the color of a line written by the writing implement filled with the water-based ink of this invention, by tracing the implement over the written line, contains at least one sulfurous acid reducing agent. The sulfurous acid reducing agent can be, for example, a sulfite, such as sodium sulfite, potassium sulfite, ammonium sulfite, a thiosulfate, such as sodium thiosulfate, potassium thiosulfate, ammonium thiosulfate, etc.

**[0013]**

The color-changing fluid can be used mixed with a coloring agent. That is, the color-changing writing implement, such as a marker pen, etc., filled with color-changing fluid that contains the said sulfurous acid reducing agent, is used to trace over the written line, but a coloring agent can be filled in such implement when the color-changing fluid is filled in the said implement. When the implement filled with the color-changing fluid mixed with the coloring agent is used to trace over the written line, not only the initial written line changes color, but also the coloring agent filled additionally adds color for an enhancement effect.

**[0014]**

The coloring agent mixed with the color-changing fluid can be any coloring agent other than the basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent. Therefore, an acidic dye, direct dye, etc., or organic pigment or inorganic pigment, etc., can be used. Two or more of these can be used in combination. However, use of a coloring agent that is fainter than the discolored water-based ink of this invention is preferable.

**[0015]**

This invention is detailed further below with the aid of practical examples. Practical Examples 1-3 relate to the water-based ink and writing implement filled with the said ink of this invention.

**Practical Example 1:****Table 1**

{PRIVATE }ink material	(weight %)
C.I. Basic Red 13 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. red basic dye)	5.0
C.I. Basic Blue 7 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. blue basic dye)	5.0
ion-exchanged water	69.9
glycerol	20.0
DELTOP (tradename of antiseptic made by TAKEDA YAKUHHIN KOGYO K.K.)	0.1

Material compounded at the above ratio is stirred into black water-based ink for ballpoint pens and thereafter the ink guiding polyester fiber core is assembled and a stainless steel tip is mounted, to produce a water-based ink ballpoint pen.

**[0016]****Practical Example 2:****Table 2**

{PRIVATE }ink material	(weight %)
C.I. Basic Green 1 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. green basic dye)	3.0
C.I. Basic Orange 21 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. orange basic dye)	1.0
C.I. Basic Red 1 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. red basic dye)	1.5
ion-exchanged water	74.4
glycerol	20.0
DELTOP	0.1

The material compounded at the above ratio is stirred into black water-based ink for ballpoint pens. This water-based ink is filled in a polyester fiber cotton in a pen body similar to a normal commercial ballpoint pen (Be-109, ZEBRA K.K. trade mark) and thereafter the ink-guiding polyester fiber core is assembled and a stainless steel tip is mounted to produce a water-based ink ballpoint pen.

[0017]

**Practical Example 3:**

**Table 3**

{PRIVATE }ink material	(weight %)
C.I. Basic Blue 54 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. blue basic dye)	8.0
Hostafine Yellow HR (Clariant-Japan K.K. orange pigment 35% aqueous dispersion)	15.0
ion-exchanged water	56.4
glycerol	20.0
xanthan gum	0.5
DELTOP	0.1

Material compounded as in Table 3 is stirred using a dissolver [sic] to obtain black gel ink for ballpoint pens. The viscosity of the produced gel ink was 110 mPa·s (25°C, shearing rate: 150 s<sup>-1</sup>). The gel ink is filled in polypropylene refill, similarly to normal commercial gel-ink-type water-based ink ballpoint pens (ZEBRA BW-100, 0.7 mm stainless steel ball tip) and an ink follower is put in from the back part, is defoamed with 1960 m·s<sup>-2</sup> (200 G) centrifugal force and this refill is put in the pen body to produce a gel-type water-based ink ballpoint pen.

[0018]

**Comparison Example 1:****Table 4**

{PRIVATE }ink material	(weight %)
C.I. Basic Red 1 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. red basic dye)	4.0
C.I. Basic Blue 7 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. blue basic dye)	3.0
C.I. Basic Yellow 21 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. yellow basic dye)	3.0
ion-exchanged water	69.9
glycerol	20.0
DELTOP	0.1

The material compounded in Table 4 is stirred to obtain black water-based ink for marker pens. This ink is processed similar to Practical Example 1 to prepare a water-based ink marker pen.

[0019]

Below, Practical Examples 4 and 5 relate to a color-changing writing implement filled with color-changing fluid that changes color by tracing over the written line.

**Practical Example 4:****Table 5**

{PRIVATE }material of color-changing fluid	(weight %)
sodium sulfite	20.0
potassium carbonate	5.0
ion-exchanged water	74.9
DELTOP	0.1



The material compounded in Table 5 is stirred to obtain color-changing fluid. This fluid is filled in a polypropylene ink tank, similar to the normal direct fluid-type water-based ink marker pen (fluorescent Sparky-1, ZEBRA K.K. trade mark) and the valve and tip are mounted. A polyester fiber pen tip is mounted onto the said tip and the ink tank is kept at normal pressure to produce a color-changing writing implement. Here, the (color-changing writing implement) is a writing implement which can change the color of a written line written with the water-based ink of this invention by tracing over the said written line.

[0020]

**Practical Example 5:**

A color-changing writing implement with marking function was produced by using the same color-changing fluid of the above color-changing writing implement, except addition of 0.2 weight % of C.I. Basic Red 1 (BASF Japan K.K. red dye) and the ion-exchanged water was decreased by that much.

[0021]

**Test Method:**

The writing implements of Practical Examples 1-3 and Comparison Example 1 are used to handwrite on dry PPC paper (OJI SEISHI K.K. trademark) and the written lines are traced over with a color-changing writing implement and a color-changing writing implement with marking function (having a coloring agent for the marking function added to the color-changing fluid) of Practical Examples 4 and 5 to check the color change. The result is shown in Table 6.

**Table 6:**

{PRIVATE }	color of the written line	color of the written line after tracing over with a color-changing implement	color of the written line after tracing over with a color-changing implement with a marking function
Practical Example 1	purple	blue	blue
Practical Example 2	black	red	red
Practical Example 3	black	orange	orange
Comparison Example 1	black	black	black

\*In all cases, a yellow marking color was noted around the written line.

**[0022]**

As is clear in Table 6, a color change is evident when the line written with the water-based ink of this invention is traced over with a color-changing fluid that contains a sulfurous acid reducing agent, so that this color-changing function can be used to emphasize a specific part of the paragraph, etc. On the other hand, in the Comparison Example, a color change did not occur even after tracing-over with a color-changing writing implement with marking function and the original color of the written line remains.

**[0023]****Effect of the invention:**

As explained above, the written line of the water-based ink of this invention changes its color when it is traced over with a color-changing fluid that contains a sulfurous acid reducing agent, so that this color-changing function can be used to emphasize a specific part of a paragraph, etc. At such time, if the color-changing fluid is mixed with a coloring agent, the marking function of the said coloring agent is added to further emphasize the traced-over part.

Incidentally, with the writing implement of this invention, filled with the water-based ink of this invention, the implements need not be switched, even if the color of the written line needs to be changed, nor the written line need not be erased, therefore time and work can be saved.

Especially, if the water-based ink is a dark color and the color after color change is relatively faint, only the color-changed part is erased when the written line is partially color-changed, so that when a semitransparent sheet of the same color as the color-changed color is placed over the color-changed written line, this can be used for memory retention, etc., and a new learning method can be offered.

**Continuation of front page:**

**F-term (ref.):**

**2C350 GA03 GA04 NA18 NA19  
4J039 BA06 BA13 BA18 BA20 BA35  
BC39 BC50 BC53 BC60 BC69  
BE01 BE05 BE33 CA03 CA06  
EA29 GA26 GA27**

## Dialog Results

powered by Dialog

**Ink composition for aqueous ballpoint pen, contains a leuco dye, color developer and color extinction agent which can erase by solvent or heating without sedimentation of colorant, keeping satisfied density of written line**

**Patent Assignee: ZEBRA CO LTD**

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 2001247807	A	20010914	JP 2000249544	A	20000821	200211	B

**Priority Applications (Number Kind Date): JP 99374187 A ( 19991228)**

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 2001247807	A		12	C09D-011/18	

**Abstract:**

JP 2001247807 A

**NOVELTY** An ink composition for aqueous ballpoint pen contains a leuco dye, color developer and color extinction agent written matter by which can be erased by applying solvent or heating, without sedimentation of colorant keeping satisfied density of written line and showing color extinction effect.

**DETAILED DESCRIPTION** An ink composition for aqueous ballpoint pen written matter, which can be erased by applying solvent and/or heating, contains a microcapsule containing leuco dye, color developer and color extinction agent; or a fine particle containing leuco dye, color developer and color extinction agent, resin, and at least water and gelling agent.

The composition has an ink viscosity at a share rate of 150 s-1 at 25 degrees C of 20-300 mPa and non-Newtonian viscosity index of 0.10-0.65 wherein the non-Newtonian viscosity index is n in the equation:

$$\eta = kD^{n-1}$$

$$n=0-1;$$

$$\eta = \text{viscosity (Pa)};$$

$$D = \text{share rate (s-1)}; \text{ and}$$

$$k = \text{non-Newtonian viscosity coefficient.}$$

**USE** The ink composition is useful in writing tools such as ballpoint pens, etc (claimed).

**ADVANTAGE** Written matter by the ink composition is erased by solvent or heating (claimed).

pp; 12 DwgNo 0/0

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 14257155

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**